

Searching PAJ

1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-139005

(43)Date of publication of application : 13.05.1992

(51)Int.Cl.

C01B 13/14
C01B 33/12
C01G 1/02
H01L 21/314

(21)Application number : 02-256874

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.09.1990

(72)Inventor : NAITO KATSUYUKI

(54) PRODUCTION OF INORGANIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform, smooth inorg. thin film by dropping a soln. of specified metal compd. on water, effecting the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water, decreasing the area of the water surface to make a thin film and transferring the obtd. thin film on a solid substrate.

CONSTITUTION: A soln. is prepared by dissolving such a metal compd. (e.g. tetraethoxysilane) in a solvent (e.g. chloroform) that gives a water-insoluble product by the reaction with water or with a compd. dissolved in water. After this soln. is dropped on water to effect the reaction of the metal compd. with water or with a compd. dissolved in the water (e.g. ammonia), the surface area of the water is reduced by Langmuir-Blodgett method to form a thin film of 0.5-50nm thickness. Then, a solid substrate maintained horizontally is calmly brought into contact with the water surface to transfer the thin film on the substrate, which is then heat-treated.

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平4-139005

⑦ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 平成4年(1992)5月13日

C 01 B 13/14
23/12
C 01 G 1/02
H 01 L 21/014Z 2104-4G
C 6871-4G
Z 7158-4G
8518-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑨ 発明の名称 無機薄膜の製造方法

⑩ 特 願 平2-256874

⑪ 出 願 平2(1990)9月28日

⑫ 発 明 者 内 藤 勝 之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内

⑬ 出 題 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑭ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外 8 名

明 細 書

1. 発明の名称

無機薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

本又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に置下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、次いで該水面上の面積を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることとを特徴とする無機薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

（産業上の利用分野）

この発明は、各電気要素子に用いられる無機化合物薄膜を製造する方法に関する。

（従来の技術）

最近、100nm以下の厚さを有する超薄膜が注目されている。その中で主流を占めているのは金属化合物からなる薄膜であり、例えば酸化

鉛素や酸化アルミニウムは、個々の素子の絶縁膜やコンデンサの誘電体薄膜として使用されている。また、酸化スズや酸化インジウムのように透明導電性膜としても用いられている。さらに最近では、酸化物超導薄膜も得られている。

これらの金属化合物薄膜の製造方法としては、原料となる金属の表面に形成する場合には、熱酸化や陽極酸化又は電気中での自然酸化などを利用するものがある。また、基板上に金属化合物を形成する方法としては真空スパッタ法やCVD法が用いられる。

しかし、これらの方法を用いた場合、均一に滑らかな超薄膜を任意の基板上に形成することは一般に困難である。

（発明が解決しようとする課題）

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、均一で滑らかな無機薄膜を任意の基板上に形成することができる無機薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

特開平4-139005 (2)

【発明の構成】

(問題を解決するための手段)

この発明に係る無機薄膜の製造方法は、水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に滴下して該金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させ、次いで該溶液の面積を減少させることにより薄膜を形成し、該薄膜を固体基板上に移し取ることを特徴とする。

本発明者は、蒸気による均一で滑らかな無機超薄膜を得るために種々検討を重ねた結果、有機物の超薄膜を形成する技術として用いられているラングミュア・ブロッグレット法を応用することで、この目的が達成されることを見出した。この発明はこのような知見に基づいてなされたものである。このラングミュア・ブロッグレット法による有機薄膜 (LB 膜) は、近接、半導体、金属などの任意の基板表面に形成されて絶縁膜や導電膜として用いられつつある。このような試みは、例えば、シン・ソリッド・フィルムズ誌、第99巻、

溶解した化合物とを反応させる。この際を用いられる金属化合物としては、溶液に可溶で、かつ水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与えるものであればどのようなものでもよいが、好ましくは珪素のハロゲン誘導体若しくはアルコキシ誘導体、アルミニウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体、インジウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体若しくはアルコキシ誘導体である。溶液を形成する際の溶媒としてはどのようなものでもよいが、水面上に展開した際に油滴を作らずに薄く広がるものが好ましく、例えば、エタノール、シクロヘキサノン、クロロホルム、ベンゼンなどが好適である。また、水中に溶解する化合物としては、用いる金属化合物と反応して非水溶性の生成物をつくるものであればどのようなものでもよい。

次に、上記溶液が滴下された水面の面積を減少させることにより無機薄膜を形成する。この水面の面積の減少方法としては種々の方法が適用できるが、通常のラングミュア・ブロッグレット法のよ

うに水面上に展開した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に滴下する。これにより、金属化合物と水又は水中に溶解した化合物とを反応させる。この際を用いられる金属化合物としては、溶液に可溶で、かつ水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与えるものであればどのようなものでもよいが、好ましくは珪素のハロゲン誘導体若しくはアルコキシ誘導体、アルミニウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体、インジウムのハロゲン誘導体若しくはアルキル誘導体若しくはアルコキシ誘導体である。溶液を形成する際の溶媒としてはどのようなものでもよいが、水面上に展開した際に油滴を作らずに薄く広がるものが好ましく、例えば、エタノール、シクロヘキサノン、クロロホルム、ベンゼンなどが好適である。また、水中に溶解する化合物としては、用いる金属化合物と反応して非水溶性の生成物をつくるものであればどのようなものでもよい。

うに水の表面張力を測定しながら行う方法が最も望ましい。

さらに、このようにして形成した無機薄膜を固体基板上に移し取る。この際の方法は特に限定されないが、一般に水平付着法と呼ばれる方法を採用することができる。この方法においては、固体基板をほぼ水平に保ち、水面に静かに触れて膜を該固体基板上に付着させる。これにより、乱れることなく、水面上の薄膜が固体基板上に移し取られる。

なお、固体基板上に形成された無機薄膜については、構造安定性の観点から適宜の条件で熱処理することが好ましい。

(作 用)

水又は水中に溶解した化合物と反応することにより非水溶性の生成物を与える金属化合物を溶解した溶液を水面上に滴下すると、水の大気圧面張力のために該溶液は水面上に薄く広がる。そして、該金属化合物はその下層に存在する水又は水中に溶解した化合物と反応し、非水溶性の生成

BEST AVAILABLE COPY

物を形成する。そして、無機形成に用いられた材料は水中に溶解するか又は沈降し、結果として水面上には無機生成物の薄膜が形成される。その厚さは、用いる金属化合物、溶媒、溶液の濃度、水中の溶解物等により異なるが、0.5〜50 nm程度の厚さとなる。また、本発明に係る方法では水面上に形成された無機薄膜を水面の面積を減少させることにより圧縮するので、薄膜は緻密化し、均一で滑らかなものとなる。さらに、このようにして水面上に形成された薄膜を固体基板上に移しとるので、基盤によらず均一で滑らかな無機薄膜を形成することができる。

(実施例)

以下、この発明の実施例について説明する。

実施例1

テトラエトキシシランをクロロホルムに溶かし、1 mg/mlの懸濁液を調製した。水量18でのL8トラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧15 dyne/cmになるまで圧縮した後、全表面

の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を350℃で4時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約15 nmの厚さの酸化建築膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

実施例4

トリエチルアルミニウムをベンゼンに溶かし、1 mg/mlの懸濁液を調製した。水量18でのL8トラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧10 dyne/cmになるまで圧縮した後、全の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成

特開平4-138005 (3)

した表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約10 nmの厚さの酸化建築膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

実施例2

テトラクロロシランを用いることを除いて実施例1と同様の操作を行ったところ、膜厚40 nmの均一な酸化建築が形成された。

実施例3

テトラクロロシランをクロロホルムに溶かし、1 mg/mlの懸濁液を調製した。水量18でのL8トラフのアンモニア水の水面上にこの懸濁液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧15 dyne/cmになるまで圧縮した後、全

された薄膜を150℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約10 nmの厚さの酸化アルミニウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜が形成されていることが確認された。

実施例5

トリエチルインジウムをベンゼンに溶かし、1 mg/mlの懸濁液を調製した。水量18でのL8トラフの水面上にこの懸濁液を滴下し、無機薄膜を形成した。この薄膜を表面圧10 dyne/cmになるまで圧縮した後、全の無機膜で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に形成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄膜を累積させた。その後、このようにして基板上に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。エリプソメトリーによって測定した結果、約20 nmの厚さの酸化インジウム膜が形成されていることが確認された。また、光学顕微鏡及び電子顕微鏡により

BEST AVAILABLE COPY

特開平4-139005 (4)

任意の基板上に形成することができる無機薄膜の
製造方法が提供される。

実施例6

トリクロロインジウムを水に溶かし、1mg/
mlの膜形成液を調製した。水浴18℃での18ト
ラのアンモニア水の水面上にこの膜形成液を滴下
し、無機薄膜を形成した。この薄膜を高面圧10
kg/cm²になるまで圧縮した後、金の蒸着膜
で表面をコートしたガラス基板をほぼ水平にして
水面に接触させ、この無機薄膜を1層基板上に形
成させた。同様の操作を繰り返して合計3層の薄
膜を形成させた。その後、このようにして基板上
に形成された薄膜を200℃で2時間加熱した。
エリブソメトリーによって測定した結果、約10
nmの膜厚の酸化インジウム膜が形成されている
ことが確認された。また、光透過率及び電子顕
微鏡によりこの薄膜を観察したところ、均一な膜
が形成されていることが確認された。

【発明の効果】

この発明によれば、均一かつ滑らかな無機薄膜を

出願人代理人 弁護士 林江式 郎

BEST AVAILABLE COPY